

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>A61K 7/50, C11D 1/835</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/16677</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1994 (04.08.94)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/00097 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. Januar 1994 (14.01.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 01 820.3      23. Januar 1993 (23.01.93)      DE P 43 05 726.8      25. Februar 1993 (25.02.93)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). TES- MANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE). KAHRE, Jörg [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40789 Monheim (DE). GOEBELS, Dagnar [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 93, D-40591 Düsseldorf (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title: DETERGENT MIXTURES WITH IMPROVED BRIGHTENING PROPERTIES</b> <b>(54) Bezeichnung: DETERGENSGEMISCHTE MIT VERBESSERTEN AVIVAGEEIGENSCHAFTEN</b>  <b>(57) Abstract</b> <p>Detergent mixtures contain: (a) alkyl oligoglycosides and/or alkenyl oligoglycosides having the formula (I): <math>R^1-O-[G]_p</math>, in which <math>R^1</math> stands for alkyl and/or alkenyl residues with 6 to 22 carbon atoms, G for a sugar residue with 5 to 6 carbon atoms and p for a number from 1 to 10; (b) monomer cationic surfactants; and (c) oily constituents. These mixtures make both dry and wet hair more easy to comb, and are suitable for producing aqueous hair care products.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Detergensgemische, enthaltend (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel <math>R^1-O-[G]_p</math>, in der <math>R^1</math> für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, (b) monomere kationische Tenside und (c) Ölkörper, verbessern die Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren und eignen sich zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## **Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften**

---

### **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft Detergensgemische enthalten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, monomere kationische Tenside und Ölkörper, Haarbehandlungsmittel, die diese Gemische enthalten sowie die Verwendung der Gemische zur Herstellung von Haarbehandlungsmitteln.

### **Stand der Technik**

Alkyloligoglykoside, insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die infolge ihrer ausgezeichneten Detergenseigenschaften und hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit zunehmend an Bedeutung gewinnen. Herstellung und Verwendung dieser Stoffe sind gerade in letzter Zeit in einer Reihe von Übersichtsartikeln dargestellt worden, von denen stellvertretend die Veröffentlichungen von H.Hensen in Skin Care Forum, 1, (Okt.1992), D.Balzer und N.Ripke in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 894 (1992) und B.Brancq in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 905 (1992) genannt werden sollen.

...

- 2 -

Auch die gemeinsame Verwendung von Alkyloligoglucosiden und kationischen Polymeren in Haarbehandlungsmitteln ist aus einer Reihe von Druckschriften bekannt.

So wird in der US 4 668 422 (Henkel) eine Rezeptur für ein Schaumbad offenbart, die C<sub>9/11</sub>- und C<sub>12/13</sub>-Alkyloligoglucoside, Betaine, Aminoxide, Perlglanzmittel und kationische Copolymere von Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid enthalten. Aus der JP-A 01/144 497 (Shiseido) sind Haarshampoos bekannt, die neben C<sub>8/20</sub>-Alkyloligoglykosiden, kationische Polymere, quartäre Ammoniumverbindungen und anionische Tenside enthalten. In der DE-A 30 18 600 (L'Oreal) wird in Beispiel 16 ein Haarshampoo vorgeschlagen, das neben C<sub>8/20</sub>-Alkyloligoglucosiden und Saponinen kationische Stärke enthält. Gegenstand der EP-A1 0 337 354 sind schließlich milde Tensidmischungen enthaltend Alkyloligoglucoside und kationische Polymere.

Gemische von Alkyloligoglykosiden und kationischen Polymeren sind somit hinlänglich bekannt und als vorteilhafte Bestandteile von besonders milden Haarshampoos und Schaumbädern ausführlich beschrieben. Demgegenüber weisen weder Alkyloligoglucoside, noch monomere kationische Tenside oder deren Mischungen überraschenden Vorteile, insbesondere im Hinblick auf die Haaravivage auf. Alkyloligoglykoside alleine tragen beispielsweise kaum zu einer Verbesserung der Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren bei, das Leistungsvermögen monomerer kationischer Tenside reicht an das, kationischer Polymere ebenfalls nicht heran. Der Zusatz von Alkyloligoglykosiden zu monomeren kationischen Tensiden führt eher zu einer Verschlechterung der Haaravivage. Für den Einsatz in

...

Haarbehandlungsmitteln sind Mischungen von Alkyloligoglykosiden und monomeren kationischen Tensiden somit eher ungeeignet.

Trotz dieser ungünstigen Ausgangslage besteht bei den Herstellern kosmetischer Produkte infolge der hohen Ökotoxikologischen Verträglichkeit der Produkte ein dringendes Bedürfnis nach Haarbehandlungsmitteln auf Basis von Alkyloligoglykosiden und kationischen monomeren Tensiden, wobei die Avivageleistung dieser Gemische jedoch zumindest den Produkten des Stands der Technik entsprechen sollte. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, derartige Tensidmischungen unter Umgehung der aufgezeigten Nachteile zu entwickeln.

#### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften, enthaltend

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



in der  $R^1$  für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) monomere kationische Tenside und

...

- 4 -

## c) Ölkörper.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Ölkörpern die Haaravivage von Mischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und monomeren kationischen Tensiden signifikant verbessert.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligome-

...



risierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

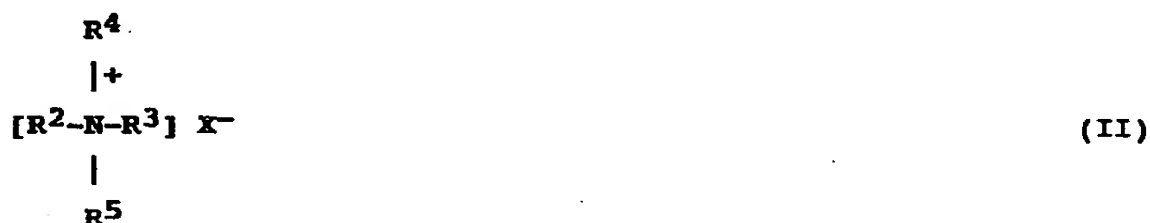
Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8-C_{10}$  ( $DP = 1$  bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8-C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_9/11$ -Oxoalkohole ( $DP = 1$  bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12}/14$ -Kokosalkohol mit einem  $DP$  von 1 bis 3.

...

Monomere kationische Tenside

Als monomere kationische Tenside kommen beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) der Formel (II) in Betracht,



in der  $R^2$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für  $R^2$  oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie  $X$  für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Bei den QAV handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Eine Methode zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, tertiäre Amine mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat zu quaternieren.

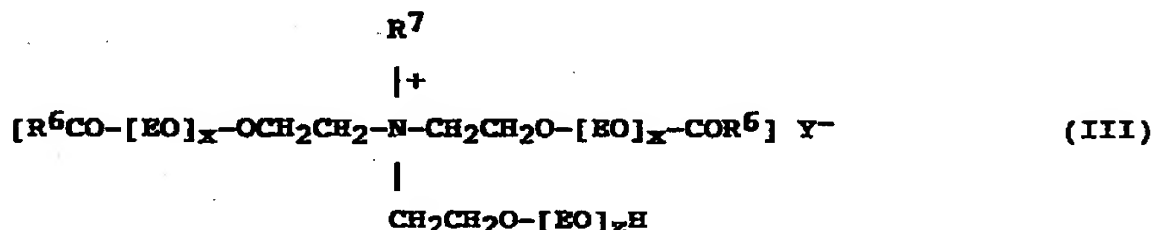
Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete QAV stellen Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid (Dehyquart(R) A, Henkel), Dicetyldimethylammoniumchlorid oder 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyldimethylammoniumchlorid (Dehyquart(R) E, Henkel) dar. Vorzugsweise werden solche QAV eingesetzt, in denen  $R^2$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Al-

...

- 7 -

kylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für  $R^2$ , eine Methyl- oder Hydroxyethylgruppe,  $R^4$  und  $R^5$  für eine Methylgruppe und X für Chlorid oder Methylsulfat steht.

Eine weitere Gruppe im Sinne der Erfindung geeigneter monomerer kationischer Tenside, stellen die Esterquats der Formel (III) dar,



in der  $R^6CO$  für einen aliphatischen, gegebenenfalls hydroxy-substituierten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung,  $R^7$  für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycoletherkette mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten, x, y und z für 0 oder in Summe für Zahlen von 1 bis 5 und Y für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Esterquats stellen technische Gemische von gegebenenfalls ethoxylierten Mono- und Difettsäure-triethanolaminestern dar, die mit Ethylenoxid, Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Dialkylphosphaten quaterniert sind. Auch bei ihnen handelt es sich um bekannte Stoffe.

Vorzugsweise werden Esterquats eingesetzt, die sich von Palm-, Kokos- oder Talgfettsäuren einer Iodzahl im Bereich 0 bis 40 ableiten und einen Veresterungsgrad von 1, 5 bis 1,9 aufweisen. Der Ethoxylierungsgrad kann 0 oder 1 bis 5, vor-

...

zugsweise 1 bis 3 betragen. Aus anwendungstechnischen Gründen besonders geeignet sind Esterquats der Formel (III), in der  $R^7$  für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycolkette mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten und Y für Chlorid oder Methylsulfat steht. Besonders bevorzugt ist ein methylquaternierter Dipalm-, Dikokos- oder Ditalgfettsäuretriethanolaminester (Dehyquart(R) AU36, Pulcra/Barcelona).

### Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise fette Öle, Fettsäureester, Guerbetalkohole, Dialkylcyclohexane, Dialkylether, Paraffinkohlenwasserstoffe und Siliconöle in Betracht.

Unter fetten Ölen sind synthetische, vorzugsweise jedoch natürliche Triglyceride zu verstehen, die einen hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren enthalten und eine Iodzahl im Bereich von 100 bis 170 aufweisen. Typische Beispiele sind Raps- und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Korianderöl, Olivenöl, Meadowfoamöl, Avocadoöl, Mandelöl und Nussöl.

Als Fettsäureester kommen Verbindungen der Formel (IV) in Betracht,



(IV)

in der  $R^8CO$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 6 bis

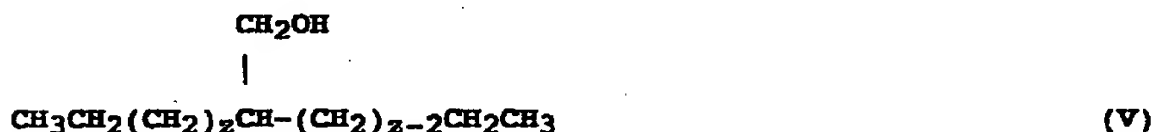
...

- 9 -

22 Kohlenstoffatomen und  $R^9$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind Ester von Fettsäuren, ausgewählt aus der Gruppe die von Capronsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprylsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Gemischen gebildet wird, mit Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe, die von Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolyalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen gebildet wird. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Estern der Isononansäure und der  $C_{16/18}$ -Fettsäuren mit i-Propylalkohol oder Cetylstearylalkohol.

Unter Guerbetalkohole sind Verbindungen der Formel (V) zu verstehen,



in der z für Zahlen von 6 bis 12 steht.

...

- 10 -

Hierbei handelt es sich um primäre, verzweigte Alkohole, die auf bekannte Weise durch basenkatalysierte Dimerisierung von Fettalkoholen hergestellt werden. Typische Beispiele stellen 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol und 2-Decyltetradecanol dar.

Bei den Dialkylcyclohexanen handelt es sich um bekannte Stoffe, die durch einschlägige Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Beispiel zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Dialkylaromaten (ortho-/meta-/para-Xylol) aus der BTX-Fraktion des Erdöls einer katalytischen Hydrierung zu unterwerfen.

Die in Betracht kommenden Dialkylcyclohexane folgen der Formel (VI)



in der  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht. Typische Beispiele sind Dimethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Methylethylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Di-n-butylcyclohexan, Di-tert.butylcyclohexan, Di-2-ethylhexylcyclohexan und insbesondere Di-n-octylcyclohexan.

Unter Dialkylethern sind Verbindungen der Formel (VII) zu verstehen,



in der  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

...

Auch hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Verfahren zu ihrer Herstellung, beispielsweise durch Kondensation von Fettalkoholen in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, sind beispielsweise aus Bull.Soc. Chim.France, 333 (1949), DE-A1 40 39 950 (Hoechst) sowie DE-A1 41 03 489 (Henkel) bekannt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind symmetrische Dialkylether bevorzugt, die 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten aufweisen. Ein besonders rasches Spreitvermögen weisen Dialkylether der Formel (VII) auf, in der R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> für Octyl- und/oder 2-Ethylhexylreste stehen. Die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugten Dialkylether sind somit Di-n-octylether und Di-2-ethylhexylether.

Unter Paraffinkohlenwasserstoffen sind bekannte technische Alkangemische zu verstehen, wie sie üblicherweise als Ölkörper in kosmetischen Produkten eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um dünnflüssige Paraffine, die eine Dichte von 0,81 bis 0,875 aufweisen.

Der Begriff Siliconöl umfaßt schließlich die Gruppe der Polyorganosiloxane, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome ketten- und/oder netzartig verbunden und die restlichen Valenzen durch Alkylgruppen abgesättigt sind. Typische Beispiele für Siliconöle, die als geeignete Ölkörper Verwendung finden können, sind in Parfüm Kosmet. 67, 232 (1986) aufgelistet.

Üblicherweise können die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die monomeren kationischen Tenside im Gewichtsver-

...

- 12 -

hältnis 1 : 3 bis 3 : 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 eingesetzt werden. Die gleichen Verhältnisse empfehlen sich auch für den Einsatz von Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden und Ölkörpern.

#### Wäßrige Haarbehandlungsmittel

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft wäßrige Haarbehandlungsmittel, enthaltend

15 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,  
40 bis 70 Gew.-% monomere kationische Tenside und  
15 bis 30 Gew.-% Ölkörper

- jeweils bezogen auf den Feststoffanteil - sowie gegebenenfalls weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Unter Haarbehandlungsmittel sind in diesem Zusammenhang insbesondere Haarspülungen und Haarshampoos sowie "two-in-one"-Kombinationen beider Produkte zu verstehen, die den Haaren Kämmbarkeit und Glanz verleihen sowie die antistatische Aufladung herabsetzen sollen.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den Alkyl- und/oder Polyglykosiden und den kationischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie die Haarbehandlungsmittel in untergeordneten Mengen weitere Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpoly-

...



coethersulfate, Monoglyceridsulfate, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine oder Einweißfettsäurekondensate.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen ferner auch Emulgatoren wie etwa alkoxylierte Fettalkohole oder Sorbitanester in Betracht. Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentadiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden

...

- 14 -

üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Gesamtmischung ausmachen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische verbessern die Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren, verringern die elektrostatische Aufladung, verleihen Haaren einen angenehmen Weichgriff und einen seidigen Glanz; desweiteren wird ein vorteilhaftes Verdickungsverhalten beobachtet. Die Erfindung bietet somit erstmals eine Lehre an, nach der man Haarbehandlungsmittel mit zufriedenstellenden Eigenschaften auf Basis von Alkyloligo-glucosiden und monomeren kationischen Tensiden herstellen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Detergensgemische zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt der Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

...

- 15 -

BeispieleI. Eingesetzte Stoffe

- X1. C<sub>12/16</sub>-Kokosalkyloligoglucosid  
Plantaren(R) 1200, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y1. Cetyl-trimethylammoniumchlorid  
Dehyquart(R) E, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y2. 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyldimethylammoniumchlorid  
Dehyquart(R) A, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y3. Dipalmitinsäuretriethanolaminester, methylquaterniert-Methylsulfatsalz  
Dehyquart(R) AU36, Fa.Pulcra S.A., Barcelona/ES)
- Z1. Paraffinöl
- Z2. 2-Octyldodecanol
- Z3. Palmitinsäure-iso-propylester
- Z4. Dioctylcyclohexan
- Z5. Mandelöl
- Z6. Baysilonöl
- Z7. Isononansäure-cetyl/stearylester
- Z8. Di-n-octylether
- Emulgator : Cetylstearylalkohol  
Lanette(R) O, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Konservierungsmittel : Phenonip  
Gemisch Phenoxyethanol/Parabene

...

## II. Rezepturen

Die Rezepturen A bis J sind erfindungsgemäß, die Rezepturen U, V und W dienen dem Vergleich.

Tab.1.: Zusammensetzung der untersuchten Rezepturen  
Alle Zahlenangaben als Gew.-%

K.	Rezepturen												
	U	V	W	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
X1	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Y1	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	-
Y2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-
Y3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Z1	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z2	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Z3	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Z4	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	2	2
Z5	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
Z6	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Z7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Z8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-

Legende: K = Komponente

Alle Rezepturen enthalten ferner 3 Gew.-% Emulgator, 0,3 Gew.-% Konservierungsmittel und ad 100 Gew.-% Wasser.

...

### III. Trocken- und Naßkämmbarkheitsuntersuchungen

#### a) Trockenkämmbarkheit

Die Trockenkämmbarkheit wurde unter Zulassung der elektrostatischen Aufladung untersucht. Es wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 20 % eingestellt. Die Konditionierungszeit betrug 12 h bei 30°C. Die Messung erfolgte über den Ladungsabgriff an einem doppelten Faraday-Käfig nach Ausführung von 10 Kämmungen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2,5 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99,9 %. Die Ergebnisse der Kämmarbeiten sind in Tab.2 dargestellt.

#### b) Naßkämmbarkheit

Die Naßkämmbarkheit wurde an braunem Haar (Alkinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der Formulierungen A bis J bzw. U, V und W getränkt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min wurden die Strähnen 1 min unter fließendem Wasser (1 l/min, 38°C) ausgespült. Die Strähnen wurden erneut vermessen und mit der Nullmessung verglichen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99 %. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab.2 dargestellt.

Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden befindet sich in J.Soc.Cosm.Chem., 24, 782 (1973).

...

Tab.2: Trocken- und Naßkämmbarkeit

Bsp.	R	Trockenkämmbarkeit [mJ]			Naßkämmbarkeit [mJ]		
		vor.	nach.	Diff.	vor.	nach.	Diff.
1	A	4,5	4,0	0,5	66,0	12,9	53,1
2	B	4,7	4,0	0,7	59,9	11,1	48,8
3	C	4,8	3,7	1,1	57,7	13,5	44,2
4	D	5,1	4,3	0,8	70,1	11,5	58,6
5	E	5,1	4,5	0,6	69,0	10,4	58,6
6	F	4,4	3,5	0,9	65,8	9,1	56,7
7	G	5,5	4,0	1,5	63,4	13,0	50,4
8	H	6,0	4,0	2,0	60,9	10,4	50,5
9	I	5,7	4,9	0,8	70,1	12,2	57,9
10	J	5,3	4,6	0,7	70,1	12,0	58,1
V1	U	6,0	5,9	0,1	63,4	31,5	31,9
V2	V	5,8	5,3	0,5	59,2	19,2	40,0
V3	W	4,8	4,5	0,3	57,9	18,1	39,8

Legende: R = Rezeptur  
 vor. = vorher  
 nach. = nachher  
 Diff. = Differenz

...

Patentansprüche

1. Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften, enthaltend

- a) Alkyl- und/oder Alkenylioligoglykoside der Formel (I),



in der  $R^1$  für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) monomere kationische Tenside und  
c) Ölkörper.

2. Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkylglucoside der Formel (I) enthalten, in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, G für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 3 steht.

3. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kationische Tenside quartäre Ammoniumverbindungen der Formel (II) enthalten,

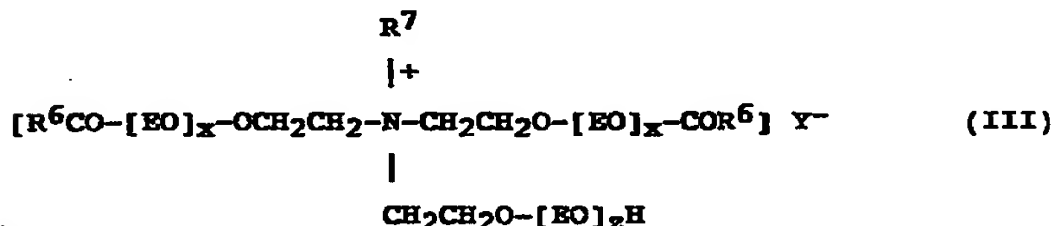
...

- 20 -



in der  $R^2$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für  $R^2$  oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie  $X$  für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kationische Tenside Esterquats der Formel (III) enthalten,



in der  $R^6CO$  für einen aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0 oder 1 Doppelbindung,  $R^7$  für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycoletherkette mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten,  $x$ ,  $y$  und  $z$  für 0 oder in Summe für Zahlen von 1 bis 5 und  $Y$  für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

...



5. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die von fetten Ölen, Fettsäureestern, Guerbetalkoholen, Dialkylethern, Dialkylcyclohexanen, Paraffinkohlenwasserstoffen und Siliconölen gebildet wird.
6. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykoside und die monomeren kationischen Tenside im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 3 : 1 enthalten.
7. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykoside und die Ölkörper im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 3 : 1 enthalten.
8. Wäßrige Haarbehandlungsmittel, enthaltend  
  
15 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,  
40 bis 70 Gew.-% monomere kationische Tenside und  
15 bis 30 Gew.-% Ölkörper  
  
- jeweils bezogen auf den Feststoffanteil - sowie gegebenenfalls Emulgatoren, Konservierungsmittel und weitere übliche Hilfsstoffe.
9. Verwendung von Detergensgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/00097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 A61K7/50 C11D1/835

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 538 762 (KAO CORPORATION) 28 April 1993 see the whole document	1-3,5-7, 9
X	WO,A,92 07543 (HENKEL KGAA) 14 May 1992 see the whole document	1-3,5,9
X	EP,A,0 094 118 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16 November 1983 see page 17, line 22 - line 28; claims	1-3,5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 1994

Date of mailing of the international search report

17.06.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/00097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0538762	28-04-93	JP-A- 5221833 JP-A- 5112435	31-08-93 07-05-93
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- 4033928 CA-A- 2094935 EP-A- 0554292 JP-T- 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94
EP-A-0094118	16-11-83	CA-A- 1209005 JP-B- 5000438 JP-A- 59025896 US-A- 4493773	05-08-86 05-01-93 09-02-84 15-01-85

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00097

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 A61K7/50 C11D1/835

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 A61K C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 538 762 (KAO CORPORATION) 28. April 1993 siehe das ganze Dokument	1-3,5-7, 9
X	WO,A,92 07543 (HENKEL KGAA) 14. Mai 1992 siehe das ganze Dokument	1-3,5,9
X	EP,A,0 094 118 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16. November 1983 siehe Seite 17, Zeile 22 - Zeile 28; Ansprüche	1-3,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juni 1994

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

17.06.94

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/00097

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0538762	28-04-93	JP-A- 5221833	31-08-93
		JP-A- 5112435	07-05-93
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- 4033928	30-04-92
		CA-A- 2094935	26-04-92
		EP-A- 0554292	11-08-93
		JP-T- 6501942	03-03-94
EP-A-0094118	16-11-83	CA-A- 1209005	05-08-86
		JP-B- 5000438	05-01-93
		JP-A- 59025896	09-02-84
		US-A- 4493773	15-01-85

